

**Patent number:** JP2002284816  
**Publication date:** 2002-10-03  
**Inventor:** KOYAMA MASAFUMI; MATSUMOTO HIDEKI;  
YAMAUCHI KOJI  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
- **international:** C08F8/48; C08F220/06; C08F220/12; C08K5/521;  
C08L33/00; C08L51/04  
- **europaen:**  
**Application number:** JP20010090130 20010327  
**Priority number(s):** JP20010090130 20010327

**Abstract of JP2002284816**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copolymer having a high heat resistance and hardly exhibiting coloration; a heat-resistant resin composition prepared by compounding the copolymer with a rubber-reinforced styrene resin and excellent in impact resistance and moldability and also in clarity; and a molded item prepared from the same. **SOLUTION:** This copolymer consists of unsaturated carboxylic acid units, unsaturated alkyl carboxylate units, glutaric anhydride units represented by formula (1) (wherein R<1> and R<2> are each H or a 1-5C alkyl), and, if necessary, other monomer units. The copolymer contains the unsaturated carboxylic acid monomer units in a content of 2,000 ppm or lower and hence is excellent in heat resistance, hardly exhibiting coloration.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284816

(P2002-284816A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマート\* (参考)

C 0 8 F 8/48

C 0 8 F 8/48

4 J 0 0 2

220/06

220/06

4 J 1 0 0

220/12

220/12

C 0 8 K 5/521

C 0 8 K 5/521

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 33/00

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-90130(P2001-90130)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小山 雅史

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 松本 英樹

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 山内 幸二

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性共重合体およびその製造方法

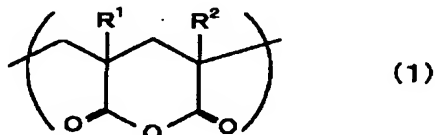
(57) 【要約】

重合体である。

【課題】 高度な耐熱性を有し着色の少ない共重合体、該共重合体とゴム強化スチレン系樹脂とを配合することによる、耐衝撃性および成形加工性に優れた耐熱性樹脂組成物、また、透明性にも優れた耐熱性樹脂組成物、さらには、それからなる樹脂成形品を提供する。

【解決手段】 不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、下記一般式(1)

【化1】

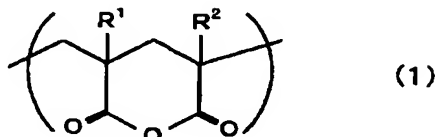


(上記式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)で表されるグルタル酸無水物単位、及び、必要に応じて含まれる他の単量体単位を構成単位としてなる共重合体であって、共重合体中に含まれる不飽和カルボン酸単量体の量が2000ppm以下である耐熱性に優れ、着色の少ない共

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、下記一般式(1)

【化1】



(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)で表されるグルタル酸無水物単位、及び、必要に応じて含まれる他の単量体単位を構成単位としてなる共重合体であって、共重合体中に含まれる不飽和カルボン酸単量体の量が2000ppm以下であることを特徴とする耐熱性共重合体。

【請求項2】 黄色度(Yellow Index)の値が20以下であることを特徴とする請求項1に記載の耐熱性共重合体。

【請求項3】 請求項1または2に記載の耐熱性共重合体100重量部に対し、亜リン酸エステル系化合物0.1～2重量部を含有させてなる耐熱性共重合体。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性共重合体10～90重量部と、ゴム強化スチレン系樹脂90～10重量部とを含有してなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 23℃で測定した全光線透過率が60%以上である請求項4に記載の耐熱性熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性共重合体、又は、4あるいは5に記載の耐熱性熱可塑性樹脂組成物からなる耐熱性樹脂成形品。

【請求項7】 不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、および、必要に応じて含まれる他の単量体単位を構成単位としてなる共重合体100重量部に対し、反応促進触媒として、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を0.01～1重量部添加し、加熱脱揮することにより請求項1又は2に記載の耐熱性共重合体を製造することを特徴とする耐熱性共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色性が少なく、機械的強度および成形加工性に優れた耐熱性共重合体、その製造方法、その耐熱性共重合体とゴム強化スチレン系樹脂を配合した高度な耐衝撃性を有する耐熱性熱可塑性樹脂組成物、及び、その耐熱性共重合体とゴム強化スチレン系樹脂との屈折率を合わせた、透明性に優れた樹脂樹脂組成物、さらにはそれらからなる成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂あるいはメタクリル酸エステル系樹脂は優れた機械的性質、成形加工性および外観を有しており、光学材料、家庭電気機器、OA機器および自動車などの各部品を始めとする広範な分野で使用されている。しかしながら、これらの樹脂は耐熱性に劣るという欠点があり、その耐熱性を改良する目的で、耐熱性付与成分としてマレイミド系単量体あるいは無水マレイン酸単量体等を導入した樹脂が開発されている。しかし、マレイミド系単量体は高価であると同時に反応性が低く、無水マレイン酸は熱安定性が悪いという問題があった。

【0003】これらの問題点を解決する方法として、特開昭49-85184号公報にアルキルメタクリレートまたはスチレンと $\alpha$ -置換アクリル酸とその酸無水物からなる熱可塑性共重合体が提案されているが、通気押出機で処理するとの記載しかなく、共重合体が着色するという問題があった。また、特開平1-103612号公報には、メタアクリル酸メチル単位、スチレン単位、メタアクリル酸単位と六員環無水物単位からなる熱可塑性共重合体が提案されているが、これもベント付き押出機で処理するとの記載しかなく、脱揮が不十分であるため着色する問題が残っていた。

【0004】上記の脱揮が不十分であるという問題を解決する方法として、特開昭58-217501号公報、あるいは特開平1-279911号公報には、重合後に高温真空室に供給する方法が記載されているが、高温真空室での処理時間が長いため、樹脂の劣化が進み、着色するという問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における加熱時の着色問題の解決を課題として検討した結果達成されたものである。

【0006】したがって、本発明の目的は、高度な耐熱性を有する樹脂であると同時に、加熱によって共重合体中にグルタル酸無水物単位を生成させる際の着色を抑制することにある。また、ゴム強化重合体と配合したときの機械的強度および成形加工性に優れた樹脂組成物、さらには透明性ゴム強化重合体に適用したときの透明性に優れた樹脂組成物およびそれらからなる成形品を提供することにある。

## 【0007】

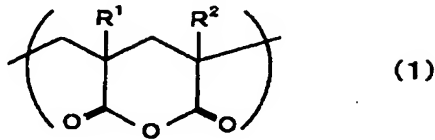
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂中に残存する不飽和カルボン酸単量体の量を低減させることが、さらにまた、耐熱性共重合体を製造する際の熱履歴を少なくすることが、その着色を抑制するために有効であることを見出し、本発明に到達した。

【0008】すなわち、本発明の樹脂(耐熱性共重合体)は、不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アル

キルエステル単位、下記一般式(1)

【0009】

【化2】



(上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表す。)で表されるグルタル酸無水物単位、及び、必要に応じて含まれる他の単量体単位を構成単位としてなる共重合体であって、共重合体中に含まれる不飽和カルボン酸単量体の量が2000ppm以下である耐熱性共重合体(以下、共重合体(A)という)である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の共重合体(A)、その製造方法、その共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)を配合した高度な耐衝撃性を有する耐熱性熱可塑性樹脂組成物、及び、その共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)の屈折率を合わせた、透明性に優れた樹脂樹脂組成物、さらにはそれらからなる成形品について具体的に説明する。

【0011】本発明の共重合体(A)は、不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、及び、必要に応じて含まれる他の単量体単位を構成単位としてなる共重合体(以下、原重合体という)100重量部に対し、必要に応じて、反応促進触媒として、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を0.01～1重量部添加し、加熱脱揮することにより製造することができるものである。

【0012】ここで、原重合体を構成する各構成単位は、重合に供される、不飽和カルボン酸系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体、及び、これら単量体と共重合可能な他の単量体に由来するものである。

【0013】本発明における原重合体を製造する際に用いられる不飽和カルボン酸系単量体としては特に制限はなく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、さらには無水マレイン酸の加水分解物などが挙げられるが、特に熱安定性が優れる点でアクリル酸、メタクリル酸が好ましく、より好ましくはメタクリル酸である。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0014】また、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体としては特に制限はないが、炭素数1～6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルが好適である。

【0015】不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -プロピ

ル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2,3,4,5,6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2,3,4,5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましく用いられる。これらはその1種または2種以上を用いることができる。

【0016】さらにまた、上記単量体と共重合可能な他の単量体としては、ビニル系単量体が好ましく、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -エチルスチレン、 $p$ -エチルスチレンおよび $p$ - $t$ -ブチルスチレンなどの芳香族ビニル系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン- $p$ -グリシジルエーテル、 $p$ -グリシジルスチレン、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $p$ -トキシメチルアクリルアミド、 $N$ -プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、 $N$ -ビニルジエチルアミン、 $N$ -アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、 $N$ -メチルアリルアミン、 $p$ -アミノスチレン、2-イソプロペニル- $o$ -オキサゾリン、2-ビニル- $o$ -オキサゾリン、2-アクロイル- $o$ -オキサゾリンおよび2-スチル- $o$ -オキサゾリンなどを挙げることができ、中でも芳香族ビニル系単量体が好ましく用いられ、特にスチレンが好ましい。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0017】これらの単量体を共重合する方法については特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の重合方法を用いることができる。

【0018】これらの、原重合体の製造時に用いられる単量体混合物の好ましい割合は、不飽和カルボン酸系単量体が7～50重量%、より好ましくは10～40重量%、最も好ましくは15～35重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は30～93重量%、より好ましくは30～90重量%、最も好ましくは30～85重量%、共重合可能な他の単量体は0～63重量%である。

【0019】不飽和カルボン酸系単量体量が7重量%未満の場合には、その環化反応物であるグルタル酸無水物を共重合体中に所望量生成させることが困難となり、従って共重合体(A)の耐熱性が低下し好ましくない。一方、不飽和カルボン酸系単量体量が50重量%以上の場合には、環化反応率が低下し、押出および成形時に発泡して成形品にシルバーが発生するため好ましくない。

【0020】本発明の共重合体(A)の製造方法としては、上記原重合体を200~300℃に昇温したペントを有する押出機に通して加熱脱揮することにより、共重合体に含まれる不飽和カルボン酸系単量体量を減少させると共に、グルタル酸無水物環化反応を行う方法が好ましく用いられ、さらに不飽和カルボン酸系単量体量を減少させる方法として、2つ以上のペントを有する押出機を用いることが好ましい。また、原重合体を100℃以下の着色が少ない温度で真空乾燥する方法も好ましく用いられる。脱揮して得られる共重合体(A)中に含まれる不飽和カルボン酸系単量体の量は2000ppm以下にする必要があり、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下である。不飽和カルボン酸系単量体量が2000ppmより多い場合には樹脂の着色が激しくなり、本発明の目的を達成できない。

【0021】また、原重合体を押出機に通す際にグルタル酸無水物への環化反応を促進させる触媒として、原重合体100重量部に対し、酸、アルカリ、塩化合物の1種以上を0.01~1重量部添加することが好ましい。これら酸、アルカリ、塩化合物については特に制限はなく、酸触媒としては、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、リン酸メチル等が挙げられる。塩基性触媒としては、金属水酸化物、アミン類、イミン類、アルカリ金属誘導体アルコキシド類、水酸化アンモニウム塩等が挙げられる。さらに、塩系触媒としては、酢酸金属塩、ステアリン酸金属塩、炭酸金属塩等が挙げられ、特に水和物である塩が好ましく用いられる。

【0022】本発明における共重合体(A)中に含まれるグルタル酸無水物単位は共重合体(A)中に5~33重量%、より好ましくは10~30重量%、最も好ましくは15~30重量%である。グルタル酸無水物単位が5重量%未満の場合、耐熱性が低下し、好ましくない。また、不飽和カルボン酸系単位は0~5重量%、より好ましくは0~3重量%、最も好ましくは0~1重量%、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体は30~95重量%、より好ましくは30~90重量%、最も好ましくは30~85重量%、共重合可能な他の単量体は0~65重量%である。

【0023】本発明における共重合体(A)の黄色度(Yellow Index)の値は20以下が好ましく、より好ましくは15以下、最も好ましくは10以下である。黄色度を低下させるためには、前述したとお

り、不飽和カルボン酸系単量体の含有量を低減させることが有効である。その他の黄色度を低下させる方法としては、共重合体(A)100重量部に対し、亜リン酸エステル系化合物を0.1~2重量部を含有させる方法が有効である。亜リン酸エステル系化合物を含有させる方法としては特に制限はなく、原重合体に添加して溶融混練する方法や共重合体に添加して溶融混練する方法が挙げられる。ここで、亜リン酸エステル系化合物としては、特に制限はなく、アルキルホスファイト、アルキルアリルホスファイト、アリルホスファイト等が用いられる。

【0024】本発明に用いられる共重合体(A)の耐衝撃性を向上させる方法として、共重合体(A)10~90重量部に対し、ゴム強化スチレン系樹脂(B)90~10重量部を添加する方法が好ましい。ここで、共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)との合計は100重量部である。

【0025】このゴム強化スチレン系樹脂(B)とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が微粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体または必要に応じてこれと共重合可能な他のビニル系単量体を加えた単量体混合物を、公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合または乳化重合に供することにより得られる。

【0026】このようなゴム強化スチレン系樹脂(B)としては、例えば、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴースチレン共重合体)、およびAES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴースチレン共重合体)などが挙げられる。

【0027】このようなゴム強化スチレン系樹脂としては、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体にグラフトした構造をとったものと、スチレン単量体を含有する(共)重合体がゴム質重合体に非グラフトした構造をとったものを含むものである。

【0028】具体的には、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル系単量体、および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体からなる単量体混合物を共重合せしめたグラフト共重合体(B-1)と、芳香族ビニル系単量体、および必要に応じてこれらと共重合可能な他のビニル系単量体からなるビニル系共重合体(B-2)とからなる。

【0029】グラフト共重合体(B-1)に用いられるゴム質重合体には特に制限はないが、ジエン系ゴム、アクリル系ゴムおよびエチレン系ゴムなどが使用できる。具体例としては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル酸ブチル-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸ブチ

ル-メタクリル酸メチル共重合体、ブタジエン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン系共重合体、エチレン-イソブレン共重合体、およびエチレン-アクリル酸メチル共重合体などが挙げられる。これらのゴム質重合体は、1種または2種以上の混合物で使用する事が可能であるが、透明性スチレン系樹脂に適用する場合で2種以上の混合物で使用する場合には、透明性の観点から、混合物のアップ屈折計を用いて測定した屈折率差を0.03以下にすることが好ましい。これらのゴム質重合体のうち、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンのブロック共重合体およびアクリロニトリル-ブタジエン共重合体が耐衝撃性の観点で好ましく用いられる。

【0030】本発明におけるグラフト共重合体を構成するゴム質重合体の重量平均粒子径には特に制限はないが、0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 、特に0.15~0.4  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。上記の範囲未満では得られる熱可塑性組成物の衝撃強度が低下する傾向を生じ、上記の範囲を越えると透明性が低下する場合がある。なお、ゴム質重合体の重量平均粒子径は「Rubber Age, Vol. 88, p. 484~490, (1960), by E. Schmidt, P. H. Biddison」に記載のアルギン酸ナトリウム法、つまりアルギン酸ナトリウムの濃度によりクリーム化するポリブタジエン粒子径が異なることを利用して、クリーム化した重量割合とアルギン酸ナトリウム濃度の累積重量分率より累積重量分率50%の粒子径を求める方法により測定することができる。

【0031】本発明におけるグラフト共重合体(B-1)およびビニル系共重合体(B-2)に用いる芳香族ビニル系単量体としては、特に制限はなく、スチレンをはじめ、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $o$ -エチルスチレン、 $p$ -エチルスチレンおよび $p$ -tert-ブチルスチレンなどが挙げられ、なかでもスチレンおよび $\alpha$ -メチルスチレンが好ましく用いられる。これらの芳香族ビニル系単量体は、1種または2種以上を用いることができる。

【0032】さらに、本発明におけるグラフト共重合体(B-1)およびビニル系共重合体(B-2)には必要に応じて共重合可能な他のビニル系単量体を用いることができ、このビニル系単量体としては、特に制限はないが、アクリロニトリル、メタクリロニトリルおよびエタクリロニトリルなどのシアン化ビニル系単量体、および炭素数1~6のアルキル基または置換アルキル基を持つアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体が好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体の具体例として、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -プロピル、

(メタ)アクリル酸 $n$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 $n$ -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5, 6-ペンタヒドロキシヘキシルおよび(メタ)アクリル酸2, 3, 4, 5-テトラヒドロキシペンチルなどが挙げられ、なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。

【0033】さらに、必要に応じて(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、スチレン- $p$ -グリシジルエーテル、 $p$ -グリシジルスチレン、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル、イタコン酸、無水イタコン酸、フタル酸、 $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N$ -メチルアクリルアミド、 $p$ -トキシメチルアクリルアミド、 $N$ -プロピルメタクリルアミド、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル、 $N$ -ビニルジエチルアミン、 $N$ -アセチルビニルアミン、アリルアミン、メタアリルアミン、 $N$ -メチルアリルアミン、 $p$ -アミノスチレン、2-イソプロペニル-オキサゾリン、2-ビニル-オキサゾリン、2-アクロイル-オキサゾリンおよび2-スチリル-オキサゾリンなどの他の共重合体可能な単量体を使用することもできる。これらは単独ないし2種以上を用いることができる。

【0034】本発明におけるグラフト共重合体(B-1)は、ゴム質重合体10~80重量部、好ましくは20~70重量部、より好ましくは30~60重量部の存在下に、上記の単量体(混合物)20~90重量部、好ましくは30~80重量部、より好ましくは40~70重量部を共重合することによって得られる。ゴム質重合体の割合が上記の範囲未満、または上記の範囲を越える場合には、衝撃強度や表面外観が低下する場合がある。

【0035】また、グラフト共重合体(B-1)およびビニル系共重合体(B-2)に用いられる単量体混合物中の、芳香族ビニル単量体は10~100重量%の範囲が必要であり、さらに好ましくは20~80重量%の範囲である。

【0036】ここで、透明性スチレン系樹脂とするためには、共重合可能な他のビニル系単量体として、不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体を混合することが必要であり、この場合には、靱性、耐衝撃性の観点から不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体を80重量

%以下、さらには75重量%以下の範囲で混合することが好ましい。不飽和カルボン酸アルキルエステル系単量体以外の単量体を混合する場合には、その単量体が30重量%以下の範囲であることが、耐衝撃性および成形加工性の観点から好ましい。

【0037】なお、グラフト共重合体(B-1)は、ゴム質重合体に単量体混合物をグラフト共重合させる際に生成するグラフトしていない共重合体を含んでいてもよい。ただし、衝撃強度の観点からは、グラフト率は10~100%であることが好ましい。ここで、グラフト率とは、ゴム質重合体に対するグラフトした単量体混合物の重量割合である。また、グラフトしていない共重合体のメチルエチルケトン溶媒、30℃で測定した極限粘度には特に制限はないが、0.1~0.6dl/gのものが、衝撃強度と成形加工性とのバランスの観点から好ましく用いられる。

【0038】本発明におけるビニル系共重合体(B-2)のメチルエチルケトン溶媒、30℃で測定した極限粘度には、特に制限はないが、0.2~1.0dl/gのものが、衝撃強度と成形加工性とのバランスの観点から好ましく用いられ、より好ましくは0.3~0.7dl/gのものである。

【0039】本発明におけるグラフト共重合体(B-1)およびビニル系共重合体(B-2)の製造方法には、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合および乳化重合などの公知の重合法により得ることができる。

【0040】本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂(B)を構成するグラフト共重合体(B-1)とビニル系共重合体(B-2)との混合比は、グラフト共重合体(B-1)10~100重量部、好ましくは30~70重量部の範囲と、ビニル系共重合体(B-2)90~0重量部、好ましくは70~30重量部の範囲との割合である。グラフト共重合体(B-1)が上記の範囲未満では、ゴム強化スチレン系樹脂(B)の耐衝撃性が不足する場合がある。さらに、ゴム強化スチレン系樹脂(B)に含まれるゴム質重合体の含有量は、5~30重量%、好ましくは10~20重量%の範囲である。ゴム質重合体が上記の範囲未満では耐衝撃性が不足し、上記の範囲を超えると成形加工性を損なう場合がある。

【0041】ここで、ゴム強化スチレン系樹脂(B)を透明性の高い樹脂とする場合には、グラフト重合体(B-1)のゴムを除いた成分およびビニル系共重合体(B-2)の屈折率と、グラフト重合体(B-1)に使用されるゴム質重合体との屈折率の差を0.05以下にすることが好ましく、より好ましくは0.02以下になるように、単量体の組成比を調整することが、透明性の観点から好ましい。なお、このようなグラフト重合体(B-1)およびビニル系共重合体(B-2)は複数種類を組合わせて用いてもよい。

【0042】本発明において、共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)とを混合して耐熱性熱可塑性樹脂組成物を製造する場合、その混合比は、両者の合計100重量部に対して、共重合体(A)10重量部以上、好ましくは30~80重量部と、ゴム強化スチレン系樹脂(B)90重量部以下、好ましくは20~70重量部である。共重合体(A)の混合比が10重量部未満の場合には耐熱性が不足するため好ましくない。

【0043】ここで、共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)からなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物を透明な樹脂組成物とする場合には、共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)との屈折率の差を0.05以下にすることが好ましく、より好ましくは0.02以下になるように、単量体の組成比を調整することが、透明性の観点から好ましい。

【0044】この透明性にも優れた耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、23℃で測定した全光線透過率が60%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上の範囲であることが望ましい。ここでいう全光線透過率は、厚み3mmの試験片での全光線透過率を表し、ASTM-D-1003に準じ、室温下で測定したものである。

【0045】さらに、本発明の共重合体(A)や、これとゴム強化スチレン系樹脂(B)からなる耐熱性熱可塑性樹脂組成物には、ヒンダードフェノール系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系およびシアノアクリレート系の紫外線吸収剤および酸化防止剤、高級脂肪酸や酸エステル系および酸アミド系、さらに高級アルコールなどの滑剤および可塑剤、モンタン酸およびその塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリアルアルコール、ステアラマイドおよびエチレンワックスなどの離型剤、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などの着色防止剤、ハロゲン系難燃剤、燐系やシリコン系の非ハロゲン系難燃剤、核剤、アミン系、スルホン酸系、ポリエーテル系などの帯電防止剤、顔料などの着色剤などの添加剤を含有させてもよい。ただし、透明性にも優れた耐熱性熱可塑性樹脂組成物に添加する場合には、その透明性が低下しない範囲で添加する必要がある。

【0046】本発明の共重合体(A)およびゴム強化スチレン系樹脂(B)からなる耐熱性樹脂組成物は、通常公知の方法で製造される。例えば、共重合体(A)、ゴム強化スチレン系樹脂(B)、およびその他の添加剤を予備混合するか、または個別に押出機などに供給して、150℃~300℃において十分熔融混練することにより調整される。また、共重合体(A)の代わりに原重合体を用いて、ゴム強化スチレン系樹脂と共に押出を行う方法でも目的の樹脂組成物を得ることができる。共重合体(A)に亜リン酸エステルが含有されていない場合や、原重合体とゴム強化スチレン系樹脂を押出する場合には、亜リン酸エステルを、共重合体(A)あるいは原



重合体、およびゴム強化スチレン系樹脂(B)の合計量100重量部に対し、0.1~2重量部配合することが黄色度低減のため好ましい。

【0047】本発明の共重合体(A)およびこれとゴム強化スチレン系樹脂(B)からなる耐熱性樹脂組成物は、機械的特性、成形加工性にも優れており、熔融成形可能であるため、押出成形、射出成形およびプレス成形などが可能であり、フィルム、管、ロッドや、希望する任意の形状と大きさを有する成形品に成形して使用することができる。

【0048】そして、本発明の共重合体(A)、又は、該共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)とからなる耐熱性樹脂組成物の樹脂成形品は、その優れた耐熱性を活かして、電気・電子部品、自動車部品、機械機構部品、OA機器、家電機器などのハウジングおよびそれらの部品類、一般雑貨など種々の用途に用いることができる。

【0049】本発明の共重合体(A)、又は、該共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)とからなる耐熱性樹脂組成物からなる成形品の具体的な用途としては、例えば、電気機器のハウジング、OA機器のハウジング、各種カバー、各種ギヤー、各種ケース、センサー、LEDランプ、コネクタ、ソケット、抵抗器、リレーケース、スイッチ、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント配線板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、ハウジング、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、パラボラアンテナ、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品；VTR部品、テレビ部品、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器部品、電子レンジ部品、音響部品、オーディオ・レーザディスク(登録商標)・コンパクトディスクなどの音声機器部品、照明部品、冷蔵庫部品、エアコン部品、タイプライター部品、ワードプロセッサ部品などに代表される家庭、事務電気製品部品、オフィスコンピューター関連部品、電話機関連部品、ファクシミリ関連部品、複写機関連部品、洗浄用治具、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受、などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライターなどに代表される機械関連部品、顕微鏡、双眼鏡、カメラ、時計などに代表される光学機器、精密機械関連部品；オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクタ、ICレギュレーター、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディ、キャブレタースパーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、ブレーキパッドウェアセンサー、

スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアーフローメーター、エアコンユーザーモスタットベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンプインペラー、タービンペイン、ワイパーモーター関係部品、デュートリビュター、スタータースイッチ、スターターリレー、トランスミッション用ワイヤーハーネス、ウィンドウオッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクタ、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、プレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルターおよび点火装置ケースなどが挙げられ、これら各種の用途にとって極めて有用である。

#### 【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明の構成、効果をさらに詳細に説明する。

##### (1) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

示差走査熱量測定器(Perkin Elmer社製DSC-7型)を用いて測定した。

##### (2) 重量平均分子量(M<sub>w</sub>)

GPCにより、分子量測定用標準ポリメタクリル酸メチル換算にて、重量平均分子量を測定した。

##### (3) 黄色度(Yellow Index)

JIS-K7103に従い黄色度を評価した。

##### (4) MFR

ISO-R1133に従い、樹脂ペレットを、70℃で3時間乾燥し、250℃、98Nの条件でMFR(g/10min)を測定し、流動性を評価した。このMFR値が大きいくほど、高い流動性を示し、成形加工性が優れる。

##### (5) 荷重たわみ温度

ASTM D648(荷重:1.82MPa)に従い、荷重たわみ温度(℃)を測定し、耐熱性を評価した。

##### (6) アイゾッド衝撃強度

ASTM D-256に従い、厚み12.7mmの試験片(ノッチ付)を用いて、23℃にてアイゾッド衝撃強度(J/m)を測定し、耐衝撃性を評価した。

##### (7) 全光線透過率

東洋精機(株)製直読ヘイズメーターを使用して、23℃で厚み3mmの角板の全光線透過率(%)を測定し、透明性を評価した。

#### 【0051】[参考例1] 原重合体の製造

容量が20リットルで、パッフルおよびファウドラ型攪拌翼を備えたステンレス製オートクレーブに、メタクリル酸メチル/アクリルアミド共重合体(特公昭45-24151号公報記載)0.05部をイオン交換水165部に溶解した溶液を供給し、400rpmで攪拌し、系内を窒素ガスで置換した。次に、下記混合物質を反応系



を攪拌しながら添加し、60℃に昇温し懸濁重合を開始した。

# 【0052】

メタクリル酸 15 重量部  
メタクリル酸メチル 67 重量部  
スチレン 18 重量部  
t-ブチルメルカプタン 0.3 重量部  
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.4 重量部  
15分かけて反応温度を65℃まで昇温した後、120

[参考例2] グラフト共重合体(B-1-1)(B-1-2)の製造  
ポリブタジエン(重量平均粒子径0.35μm) 50 重量部(固形分換算)  
オレイン酸カリウム 0.5 重量部  
ブドウ糖 0.5 重量部  
ピロリン酸ナトリウム 0.5 重量部  
硫酸第一鉄 0.005 重量部  
脱イオン水 120 重量部

以上の物質を重合容器に仕込み、攪拌しながら65℃に昇温した。内温が65℃に達した時点を重合開始として、スチレン70重量部、アクリロニトリル30重量部およびt-ブチルメルカプタン0.3重量部からなる混合物50重量部を5時間かけて連続滴下した。並行してクメンハイドロパーオキシド0.25重量部、オレイン酸カリウム2.5重量部および純水25重量部からなる水溶液を、7時間で連続滴下し反応を完結させた。得られたグラフト共重合体ラテックスを硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和した後、洗浄、濾過、乾燥してグラフト共重合体(B-1-1)を得た。

【0054】このグラフト共重合体(B-1-1)のグラフト率は45%、アセトン可溶分のメチルエチルケトン溶媒、30℃での極限粘度は0.36dl/gであった。また、アセトン可溶分の屈折率を測定した結果、1.572であった。

【0055】同様な方法で、重量平均粒子径0.2μmのポリブタジエンを用い、モノマーを、メタクリル酸メチル70重量部、スチレン25重量部、アクリロニトリル5重量部に変更することにより、グラフト共重合体(B-1-2)を得た。このときのグラフト率は48%、アセトン可溶分の極限粘度は0.35dl/gであった。また、アセトン可溶分の屈折率を測定した結果、1.516であり、ポリブタジエンの屈折率と同等であった。

# 【0056】[参考例3] ビニル系共重合体(B-2-1)(B-2-2)の製造

原重合体の製造方法と同様な方法で、スチレン70重量部、アクリロニトリル30重量部を用いることにより、ビニル共重合体(B-2-1)を得た。このときのメチルエチルケトン中、30℃での極限粘度は0.54dl/gであった。また、屈折率は1.572であった。

【0057】同様にメタクリル酸メチル70重量部、スチレン25重量部、アクリロニトリル5重量部、t-ブチルメルカプタン0.4重量部を用いることにより、

分けて100℃まで昇温し100℃を120分間保ち重合を終了した。以降、通常の方法に従い、反応系の冷却、ポリマーの分離、洗浄、乾燥を行ない、ビーズ状の原重合体を得た。GC(ガスクロマトグラフィー)によるビーズ中の残存モノマーの測定結果、残存モノマーはメタクリル酸0.4重量部、メタクリル酸メチル0.6重量部、スチレンは0重量部(未検出)であった。

# 【0053】

デシルメルカプタン0.4重量部を用いることにより、ビニル共重合体(B-2-2)を得た。このときの極限粘度は0.33dl/gであった。また、屈折率は1.516であった。

【0058】[実施例1] 共重合体(A-1)の製造  
参考例1にて調整した原重合体100重量部、及びフェニルホスホン酸0.5重量部を、スクリュウ径30mm、L/Dが35で、ベント真空度が200mmHg以下である2つのベントを有する2軸押出機(日本精鋼製TEX30α)のホッパー口より供給して、樹脂温度280℃、スクリュウ回転数150rpm、供給量10kg/hで溶融押出し、ペレット状の、グルタル酸無水物単位を有する共重合体(A-1)を得た。得られた共重合体(A-1)について、GCによる残存モノマー測定の結果、メタクリル酸460ppm、メタクリル酸メチル880ppmを含有しており、その黄色度は6であった。また、DSCにより求めたガラス転位点(Tg)は128℃、重量平均分子量は14.6万、MFRは38g/10分、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから求めた組成はメタクリル酸メチル単位61.5重量%、メタクリル酸単位0.5重量%、スチレン単位19重量%、グルタル酸無水物単位19重量%であった。

【0059】この共重合体(A-1)ペレットを射出成形し、その透明性および屈折率を測定した結果、全光線透過率は87%、屈折率は1.515であった。

【0060】[実施例2] 共重合体(A-2)の製造  
原重合体100重量部に対し、亜リン酸エステル(旭電化社製:HP-1.0)を1重量部添加した以外は参考例2と同様な方法でペレット状の共重合体(A-2)を得た。得られた共重合体(A-2)の残存モノマーは、メタクリル酸430ppm、メタクリル酸メチル920ppmであり、その黄色度は3であった。また、DSCにより求めたガラス転位点(Tg)は128℃、重量平均分子量は14.5万、MFRは38g/10分、<sup>1</sup>H-

NMR スペクトルから求めた組成はメタクリル酸メチル単位61.5重量%、メタクリル酸単位0.5重量%、スチレン単位19重量%、グルタル酸無水物単位19重量%であった。

【0061】この共重合体(A-2)ペレットを射出成形し、その透明性及び屈折率を測定した結果、全光線透過率は89%、屈折率は1.515であった。

【0062】[比較例1]共重合体(A-3)の製造  
2軸押出機のペントを閉じた状態で熔融押出した以外は参考例2と同様な方法でペレット状の共重合体(A-3)を得た。得られた共重合体(A-3)の残存モノマーは、メタクリル酸2840ppm、メタクリル酸メチル4220ppmであり、その黄色度は34であった。また、DSCにより求めたガラス転位点(T<sub>g</sub>)は128℃、重量平均分子量は14.9万、MFRは40g/10分、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから求めた組成はメタ

クリル酸メチル単位62.0重量%、メタクリル酸単位1.0重量%、スチレン単位19重量%、グルタル酸無水物単位18重量%であった。

【0063】この共重合体(A-3)ペレットを射出成形し、その透明性及び屈折率を測定した結果、全光線透過率は80%、屈折率は1.515であった。

【0064】[実施例3~9、比較例2~9]表1、表2に示す配合割合に従った各成分を、スクリュウ径30mm、L/Dが25の同方向回転2軸押出機(池貝鉄工製PCM-30)のホッパー口より一括供給して、樹脂温度250℃、スクリュウ回転数150rpmで熔融押出した。得られたペレットを70℃で3時間乾燥後、射出成形に供し、目的とする試験片を成形した。各試験片の物性測定結果を表1、表2に示した。

【0065】

【表1】

			実施例						
			3	4	5	6	7	8	9
組成部	共重合体(A)	A-1 A-2 A-3*	70	40	40	70	70	40	70
	グラフト共重合体(B-1)	B-1-1 B-1-2	30	30	30	30	30	30	30
	ビニル系共重合体(B-2)	B-2-1 B-2-2		30	30			30	
	亜リン酸エステル	HP-10			0.5				
特性	黄色度(YI)		12	10	5	3	10	8	2
	MFR	g/10min	54	73	72	57	58	79	58
	荷重たわみ温度	℃	105	95	95	104	105	94	104
	Izod衝撃強度	J/m	135	133	145	140	115	108	120
	全光線透過率	%	22	24	22	22	82	84	86

\*) 本発明外の共重合体

【0066】

【表2】

表2

			比較例							
			2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (重量部)	共重合体(A)	A-1 A-2 A-3 *	70	40	70	5	70	40	70	5
	グラフト共重合体(B-1)	B-1-1 B-1-2	30	30		30	30	30		30
	ビニル系共重合体(B-2)	B-2-1 B-2-2		30	30	65		30	30	65
	亜リン酸エステル	HP-10								
特性	黄色度(YI)		32	29	5	8	33	28	5	7
	MFR	g/10min	55	73	61	126	59	78	64	132
	荷重たわみ温度	℃	102	94	108	87	102	93	108	86
	Izod衝撃強度	J/m	158	146	10	140	145	143	9	135
	全光線透過率	%	19	21	20	20	73	74	85	87

\*) 本発明外の共重合体

【0067】実施例1, 2および比較例1の結果より、残存するメタクリル酸単量体量を低減することにより、共重合体の着色を抑制できることが明らかである。また、表1の実施例、比較例より以下のことが明らかである。

【0068】実施例3～6の結果から、共重合体(A-1)あるいは(A-2)とゴム強化スチレン系樹脂を配合することにより、着色の抑制された、高度な耐熱性、耐衝撃性を有する樹脂組成物が得られたことが分かる。また、実施例7～9の結果から、共重合体(A)とゴム強化スチレン系樹脂(B)のマトリックス部の屈折率がポリブタジエンゴムの屈折率と同等であるものを用いることにより、透明性に優れた熱可塑性共重合体得られることが分かる。

【0069】実施例1～9と比較例2, 3および6, 7との比較から、黄色度の高い共重合体(A-3)を用いると、ゴム強化スチレン系樹脂と配合した場合にもその黄色度が高くなることが分かる。

【0070】また、実施例3～9と比較例4, 8との比較から、ゴムで補強されていないスチレン系樹脂と共重合体(A)を配合した場合には、その耐衝撃性が得られないことがわかる。さらに、ポリブタジエンが入ってい

なくとも、共重合体(A)と屈折率の異なるスチレン系共重合体(B-2-1)を配合することにより、透明性が失われることも分かる。

【0071】実施例3～9と比較例5, 9との比較では、共重合体(A)の配合量が10重量部より少ない場合、高度な耐熱性が得られないことが分かる。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、不飽和カルボン酸単位、不飽和カルボン酸アルキルエステル単位、グルタル酸無水物単位、必要に応じて他の単量体単位を有する共重合体中の不飽和カルボン酸単量体量を2000ppm以下にすることにより、高度な耐熱性を有すると同時に、着色性を少なくすることができる。さらにゴム強化重合体と配合したときの機械的強度および成形加工性に優れた樹脂組成物、さらには透明性ゴム強化重合体と配合したときの透明性にも優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0073】そして、本発明で得られる共重合体、熱可塑性樹脂組成物、およびそれからなる成形品は、自動車や一般雑貨、電気機器、OA機器などのハウジングや部品などの用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
C08L 51/04

FI  
C08L 51/04

特許(参考)

Fターム(参考) 4J002 BG011 BG021 BH021 BN062

BN142 BN152 BN162 EW066

GQ00

4J100 AB02R AB03R AE01R AJ02P

AJ09P AK02R AK31R AL03Q

AL04Q AL08Q AL09Q AM02R

AM43R BB01Q BC04Q CA03

CA04 CA05 FA47 HA42 JA43

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**